ZUR KENNTNIS DER AMINONAPHTOLE

Victor Becker

ZUR KENNTNIS
DER
AMINONAPHTOLE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

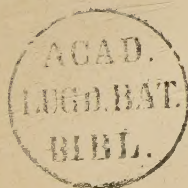
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL



VON

VICTOR BECKER

AUS RIGA (RUSSLAND)

BASEL

BUCH- UND KUNSTDRUCKEREI FROESE & Co.

1907.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Rudolf Nietzki* und *Dr. Friedrich Fichter.*

Basel, den 6. März 1907.

Prof. Dr. Fr. Zschokke,
Dekan.

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546418_0065

Theoretischer Teil.

Aminonaphtole werden durch Spaltung von Naphtolazoverbindungen, durch Reduktion von Nitro- und Nitrosonaphtolen, aus Dioxynaphtalinen mit Ammoniak, oder aus der Kalischmelze der Naphtylaminosulfosäuren gewonnen. Theorethisch möglich sind 14 Isomere und, wie aus den Litteraturangaben ersichtlich ist, sind fast alle bekannt.

1-Amino-2-naphtol.

Stenhouse, Groves, A. 189 p. 153; Soc. 45 p. 292 u. 296.
Liebermann, Jacobson, A. 211 p. 48; A. 183 p. 48.
Liebermann, Nietzki, Jacobson, Ber. 16 p. 2862.
Grandmougin, Ber. 25, p. 981 u. 3430; Ber. 39. p. 2495.
Meldola, Morgan, Soc. 55 p. 121.
Zincke, A. 278 p. 188.

3-Amino-2-naphtol.

Friedländer, Zakrzewski, Ber. 27 p. 763.

4-Amino-2-naphtol.

Friedländer, Ber. 28 p. 1952.

5-Amino-2-naphtol

Friedländer, Kielbasinski, Ber. 29 p. 1979.
„ *Szymansky*, Ber. 25 p. 2079.

6-Amino-2-naphtol.

Jacchia, A. 323 p. 127.

7-Amino-2-naphtol.

Hepp, Ber. 26 p. 3087. *Clausius* Ber. 23 p 529. D.R.P. 47816.

8-Amino-2-naphtol.

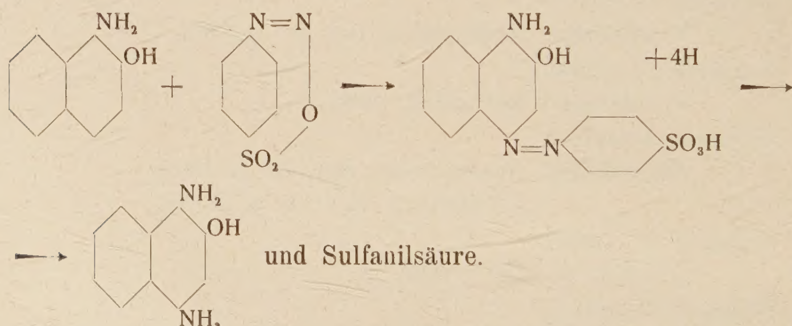
Friedländer, Zinberg, Ber. 29 p. 41.
„ *Szymansky* Ber. 25 p. 2082. D.R.P. 69458.

2-Amino-1-naphtol.

Fuchs, Ber. 8 p. 625; *Gattermann* und *Schulze,* Ber. 30 p. 351;
Liebermann, Jacobson, A. 211. p. 48.

3-Amino-1-naphtol.
4-Amino-1-naphtol.
Liebermann, Nietzki, A. 211 p. 61; *Seidel,* Ber. 25 p. 423;
Liebermann, A. 183 p. 247.
Russig, Journ. f. pr. Ch. (2) 62 p. 30.
5-Amino-1-naphtol. D. R. P. 49448.
6-Amino-1-naphtol.
7-Amino-1-naphtol.
Friedländer, Zinnberg, Ber. 29 p. 40.
8-Amino-1-naphtol.
Fichter, Gageur, Ber. 39 p. 3331. D. R. P. 55404
54662, 62289.

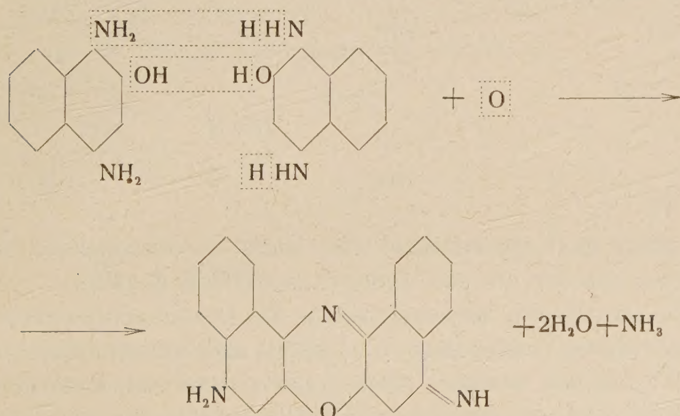
Berthold *Schalk* hat im hiesigen Laboratorium (Dissertation Basel 1900) das 1. 4-Diamino-2-naphtol dargestellt und beschrieben und schlug den Weg der Nitrierung des Diacetyl-1-Amino-2-naphtols mit nachfolgender Reduktion ein. Ich stellte das 1.4-Diamino-2-naphtol dar, indem ich vom 1-Amino-2-naphtol ausging, dasselbe mit Diazokörpern, wie Diazosulfanilsäure kuppelte und den erhaltenen Azofarbstoff reduzierte. Der chemische Vorgang zur Darstellung des 1. 4-Diamino-2-naphtols wäre folgender:



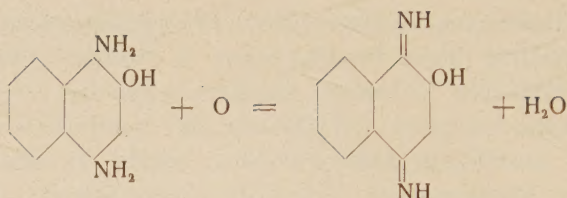
Das 1.4-Diamino-2-naphtol besitzt demnach 2 Aminogruppen in p-Stellung; seine Reaktionen sind deshalb auch denjenigen analoger Körper der Benzolreihe ähnlich, wie z. B. denen des 1-Oxy-2-amino-5-dimethylanilins. Wie dieses letztere nach der Beobachtung von *Möhlau,* (Ber. 25 p. 1061) durch Luftoxydation ein Oxazin liefert, so gibt auch der vorliegende Körper bei derselben Behandlung einen blauen Farbstoff, der sich durch die

prachtvolle Fluoreszenz der alkoholischen Lösung auszeichnet. *Schalk* hat augenscheinlich dieses Produkt schon in Händen gehabt; dasselbe bildet sich auch in kleinen Mengen, wenn man wie *Schalk* das 1. 4-Diamino-2-naphtol mit Eisessig und Natriumacetat kocht. Die gänzlich unrichtigen Analysenzahlen, welche er erhielt, und ebenso seine hinterlassenen Präparate zeigen jedoch, dass die *Schalk*'sche Substanz kein Farbstoff, sondern nur das mit Letzterem verunreinigte und deshalb gefärbte Acetylderivat des Diaminonaphtols war. Entgegen den Angaben *Schalks* lässt sich das Oxazin selber, wie wiederholte Versuche gezeigt haben, durch Eisessig nicht acetylieren.

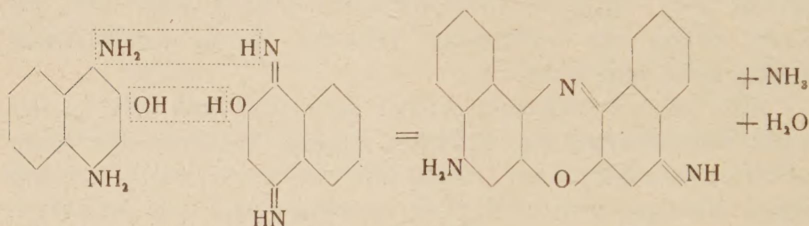
Um das 1. 4-Diamino-2-naphtol annähernd quantitativ in das Oxazin überzuführen, ist möglichst genaues Absättigen der Säure und Erhitzen während der Luftoxydation notwendig (die Farbe der weissen Mischung geht hierbei erst in braun und bald darauf in blau über); dabei kondensieren sich unter Autoxydation, Amoniak- und Wasseraustritt, zwei Moleküle des 1. 4-Diamino-2-naphtols zum Farbstoff. Der Vorgang wäre so zu formulieren:



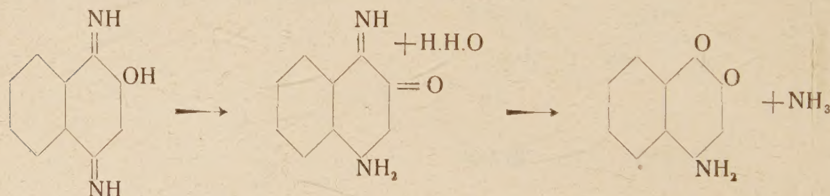
Man kann sich die Entstehung des Oxazins noch durch folgende Hypothese erklären: der Luftsauerstoff verwandelt das 1. 4-Diamino-2-naphtol zuerst in ein Isomeres des Oxynaphtochinondiïmids, worauf die Braunfärbung beim Beginn der Operation deutet,



dieses kondensiert sich mit noch nicht oxydierter Base zum Oxazin nach Gleichung:



Vielleicht lagert sich ein kleiner Teil des Zwischenproduktes unter Wanderung der chinoïden Bindung in das Amino-β-naphtochinonimid um, welches durch die Wirkung der Säure zum Amino-β-naphtochinon verseift wird;

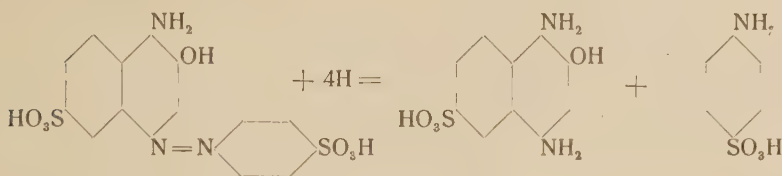


dafür spricht das Vorhandensein eines später zu erwähnenden Nebenproduktes, das ich für das Amino-β-naphtochinon halte.

Es zeigten sich Schwierigkeiten, das Oxazin analysenrein darzustellen; durch Verwendung des Phenols als Lösungsmittel konnten dieselben gehoben werden. Von grossem Interesse wäre noch die Herstellung der Stammsubstanz durch Eliminierung der Aminogruppen gewesen; seltsamer Weise gelang dieser Versuch ebensowenig wie derjenige des Acetylierens. Ich vermute als Grund dieser negativen Ergebnisse die Schwerlöslichkeit des Körpers in den in Frage kommenden Lösungsmitteln; auf die Anwesenheit einer freien Aminogruppe lassen teilweise gelungene Methylierungsversuche

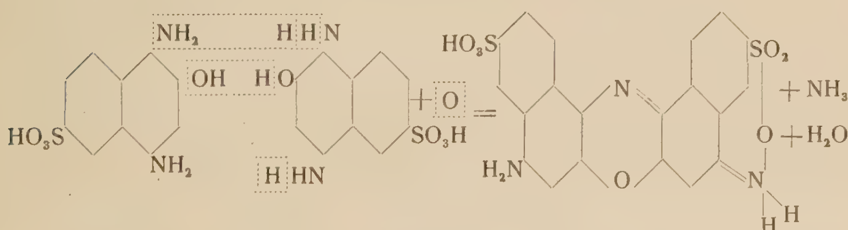
schliessen. Das Oxazin lässt sich zu einem gelben Leukokörper reduzieren, der sich ebenfalls nicht acetylieren liess, sondern beim Kochen mit Essigsäureanhydrid den Farbstoff wieder regenerierte.

Einen analogen Farbstoff erhielt ich, indem ich mich als Ausgangsmaterial der Aminonaphtolsulfosäure 1. 2. 6 bediente. Diese gibt nach *Witt* (Ber. 21 p. 3475) mit Diazobenzolsulfosäure gekuppelt einen fuchsinroten Azofarbstoff, welcher mir durch Reduktion die 1. 2. 4. 6-Diaminonaphtolsulfosäure lieferte, nach der Gleichung:



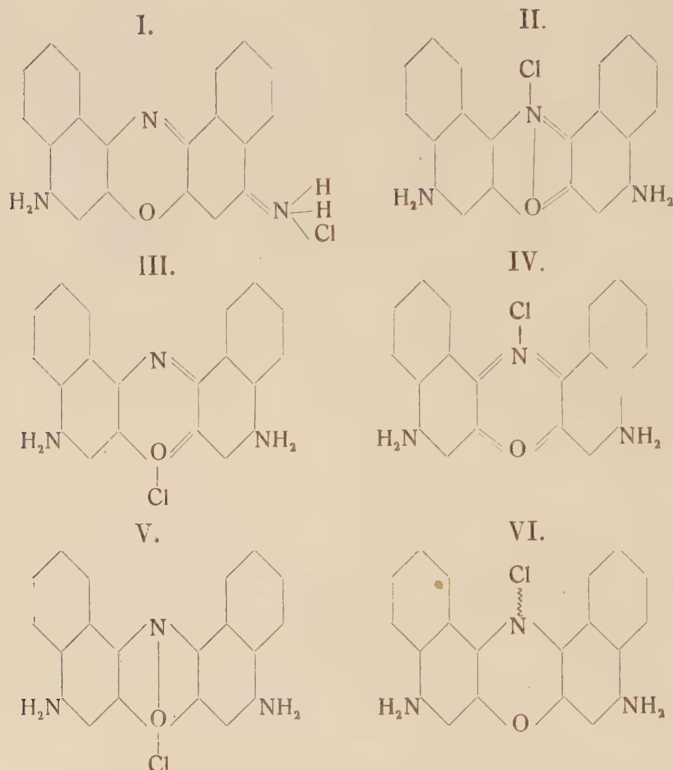
Die bisher beschriebenen Diaminonaphtolsulfosäuren wie 2. 4. 1. 7, dargestellt von *Lauterbach*, und die 1. 6. 2. 8, von *Nietzki* und *Zübelen* (Ber. 22 p. 455), sind nach Angaben der Forscher ebenso unbeständig wie die von mir näher untersuchte Verbindung.

Durch Luftoxydation der Diaminonaphtolsulfosäure 1. 2. 4. 6 erhielt ich ein Oxazin nach folgender Gleichung:



Diese Oxazinsulfosäure hat keine basischen Eigenschaften mehr, vermutlich wegen innerer Salzbildung zwischen Sulfo- und Aminogruppe. Zum Unterschied vom Diaminonaphtoxazin ist dieser Farbstoff, infolge der Anwesenheit der Sulfogruppen, in heissem Wasser etwas löslich. In verdünntem Alkohol aufgenommen zeigt er die charakteristische Fluoreszenz des Oxazins ohne Sulfogruppen.

Für Oxazine, z. B. das Diaminonaphtoxazinchlorhydrat, können folgende Formelbilder aufgestellt werden:

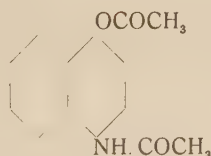


Die älteste, parachinoïde Auffassungsweise von *R. Nietzki* (I), hat man durch die orthochinoïde zu verdrängen gesucht. Von den für die Oxazine aufgestellten Formulierungsarten ist nach vorliegenden Untersuchungen am wahrscheinlichsten diejenige, die den parachinoïden Charakter ausdrückt, oder aber die, welche nach *Kehrmann* (III) den orthochinoïden Charakter darstellt. Die Entscheidung ob dem Stickstoff (II) oder dem Sauerstoff (III) die Basicität zuzuschreiben ist, kann nicht getroffen werden; doch ist die letztere Annahme berechtigter. Das kompliziertere Symbol (IV) von A. G. *Green,* das doppelte orthochinoïde Structur zeigt, hat das anderen Oxazinen voraus, dass es gewisse Erscheinungen ohne eine Umlagerung der chinoïden Bindungen erklärt.

Zur Annahme vierwertigen Sauerstoffs können die Arbeiten zweier englischer Forscher *Collie* und *Tickle,* Anlass geben. Die

Genannten haben nämlich gefunden, und die wichtige Tatsache festgestellt, dass Dimethylpyron, ganz ähnlich wie Dimethylpyridon, in wässriger Lösung mit den verschiedensten Säuren krystallisierbare Salze bildet. Sie erklären dies durch die Annahme eines dem Ammonium-Stickstoff entsprechenden vierwertigen Sauerstoffatoms, welches sie „Oxonium“ nennen. Die experimentellen Befunde, die zur Annahme basischen Sauerstoffs führen könnten, sind von *Baeyer* und seinen Schülern noch beträchtlich vermehrt, und auch von *Kehrmann* (III) zur Formulierung der Oxazine verwertet worden; in einer neuern Arbeit (Ber. 38 p. 584) dagegen verwirft *Baeyer* sowohl die Hypothese des vierwertigen Sauerstoffs, als die der chinoïden Bindung und erklärt das Zustandekommen der Färbung durch Entstehen einer „Azonium“ Valenz des Stickstoffs (VI).

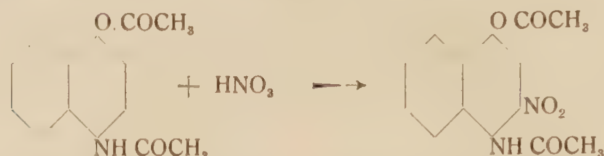
Ich wollte nun versuchen unter Verwendung von 4-Amino-1-naphtol zu einem dem erstuntersuchten isomeren Diaminonaphtol und weiter zu neuen Oxazinen zu gelangen. Diese Absicht konnte ich nicht verwirklichen, weil die Reaktion in anderen als den gewünschten Bahnen verlief. Dafür gelang es mir, eine Reihe von interessanten Abkömmlingen des 3.4-Aethenyldiamino-1-naphtols zu erhalten. Zur Gewinnung von 4-Amino-1-naphtol ging ich vom Natriumsalz der a-Naphtolazobenzolsulfosäure aus, welches unter dem Namen Orange I in den Handel kommt, und reduzierte dasselbe zum salzsauren 4-Amino-1-naphtol, welches sich wie alle Aminonaphtole durch leichte Oxydierbarkeit auszeichnet. Es wurde mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid behandelt und so das Diacetyl-4 amino-1-naphtol



dargestellt. Meine Absicht war nun, eine Aminogruppe einzuführen und ich konnte zwei Wege einschlagen. Ich versuchte aus dem 4-Amino-1-naphtol durch Kuppelung mit Diazosulfanilsäure einen Azofarbstoff herzustellen, doch gelang die Kombination nicht. Ich wandte mich der Methode der Nitrierung zu: behandelt man das Diacetyl-4-amino-1-naphtol in essigsaurer Lösung mit Salpetersäure,

so entsteht ein Mononitroprodukt, in welchem die Nitrogruppe die o-Stellung zur Acetaminogruppe einnimmt.

Das entstandene Produkt ist das Diacetyl-3-nitro-4-amino-1-naphtol,



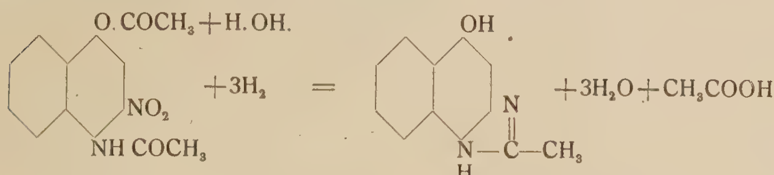
das durch Alkali zum 3-Nitro-4-acetamino-1-naphtol verseift werden kann. Wird jedoch das Diacetyl-3-nitro-4-amino-1-naphtol mit Alkali längere Zeit gekocht, so entweicht Ammoniak, wobei wahrscheinlich die Acetaminogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird. In ähnlicher Weise erhielten *Andreoni* und *Biedermann* aus dem Nitroacetonaphtylamin das Mononitronaphtol (Ber. 6. p. 343). Das Mononitroacetaminonaphtol kuppelt mit diazotierter Sulfanilsäure. Um die Stellung der Nitrogruppe zu beurteilen, genügt die obenerwähnte Kombination, denn sie zeigt, dass die o-Stellung zur Hydroxylgruppe unbesetzt ist.

Abgesehen von diesem Beweis, ist es mir gelungen, auf andrem Wege zu zeigen, dass sich die Nitrogruppe tatsächlich in o-Stellung zur Acetaminogruppe befindet und das Diacetyl-3-nitro-4-amino-1-naphtol die eben angegebene Konstitution besitzt.

Falls sich die Nitrogruppe in o-Stellung zur Acetaminogruppe befindet, so muss die Verbindung bei energischer Reduktion, wie die Arbeiten von *A. W. v. Hofmann* und später von *Hofbrecker* (Ber. 5. p. 920), *Hübner* (Ber. 6. p. 798), *Niementowski* (Ber. 25. p.860) gezeigt haben, in eine Anhydrobase, Aethenyldiaminoverbindung, oder Imidazol (*Bamberger, Lorenzen, Berlé*, Ber. 25. p. 269, 274, 278) übergehen, welche sich durch ihren allgemeinen Charakter leicht von Aminoverbindungen unterscheiden lassen. Im andern Fall, wenn sich die Nitrogruppe in o-Stellung zur Hydroxylgruppe befände, müsste bei der Reduktion ein Diaminonaphtol resultieren. Die Reduktion lieferte nun tatsächlich ein Produkt, das sich von den Aminonaphtolen in seinem ganzen Verhalten stark unterscheidet. Es ist in Form seines salzsauren Salzes ein beständiger Körper, der nicht die Neigung hat, sich zu färben.

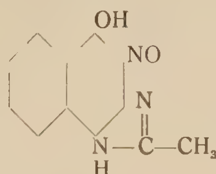
P. Heermann (Journ. f. pr. Ch. 45 (II) p. 545.) hat vor einigen Jahren auf analoge Weise den 3. 4. 1-Aethenyldiaminonaphtoläthyläther dargestellt.

Die Nitrogruppe befindet sich demnach in o-Stellung zur Acetaminogruppe: der Vorgang zur Bildung des 3. 4-Aethenyldiamino-1-naphtols wäre so zu deuten:



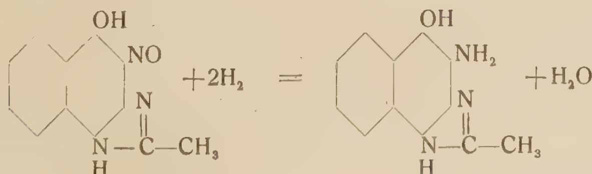
Es verhält sich teilweise ganz so wie das a-Naphtol, denn es kann mit Diazokörpern zu Azofarbstoffen kombiniert werden.

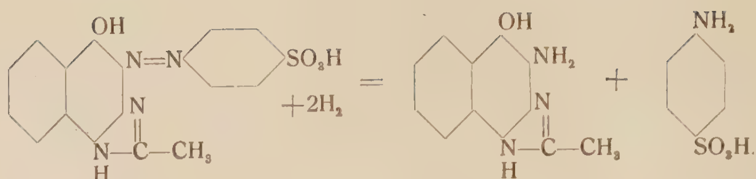
Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das 3. 4-Aethenyldiamino-1-naphtol gelangte ich zum 3. 4-Aethenyldiamino-2-nitroso-1-naphtol von folgender Konstitution:



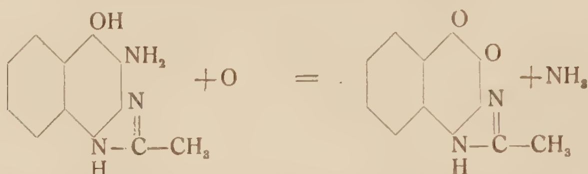
die Nitrosogruppe befindet sich in der o-Stellung zum Hydroxyl, was aus den Farbreaktionen mit Ferro-und Kobaltsalzen zu schliessen ist. Das 3. 4-Aethenyldiamino-1-naphtol, mit p.-Diazobenzolsulfosäure oder mit tetrazotiertem Benzidin gekuppelt, liefert Azofarbstoffe, die auf Wolle mit helleren Tönen als die α-Naphtolazobenzolsulfosäure aufziehen.

Durch Reduktion dieser Azofarbstoffe, sowie des 3. 4-Aethenyldiamino-2-nitroso-1-naphtols stellte ich das 2. 3. 4-Aethenyltriamino-1-naphtol her.

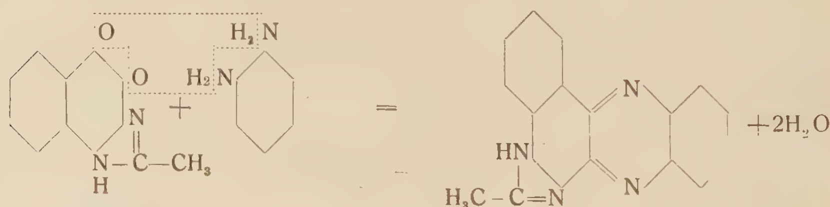




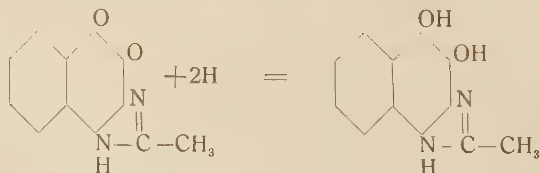
Durch Oxydation des 2. 3. 4-Aethenyltriamino-1-naphtols erhielt ich das 3. 4-Aethenyldiamino-β-naphtochinon:



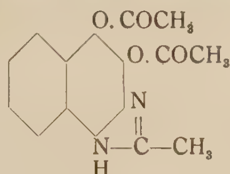
Dieses β-Naphtochinon sieht wie das gewöhnliche β-Naphtochinon aus und verhält sich auch dementsprechend; ich konnte mit salzsaurem Hydroxylamin zum 3. 4-Aethenyldiamino-β-naphtochinonmonoxim gelangen, dessen Eigenschaften die Identität mit dem Nitrosoprodukt des 3. 4-Aethenyldiamino-1-naphtols beweisen; ich nehme auch deshalb an, dass die Oximgruppe in β-Stellung sich befindet. Durch Kondensation des 3. 4-Aethenyldiamino-β-naphtochinons mit o-Phenylen- wie o-Toluylendiamin bilden sich unter Wasseraustritt die entsprechenden Azine.



Die Reduktion führt das 3. 4-Aethenyldiamino-β-naphtochinon in das Hydrochinon über.



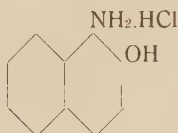
Da das Hydrochinon sehr unbeständig gegen Luft und Licht ist, so verwandelte ich es in die beständigere Diacetylverbindung.



Die Acetylgruppen sind sehr locker gebunden und können leicht abgespalten werden unter Rückoxydation bis zum Chinon Es gelang mir auch, aus der alkoholischen Lösung des 3. 4-Aethenyl-diamino-1.2-diacetylnaphtohydrochinons, die längere Zeit in Berührung mit der Luft war, die Base des Chinons zu isolieren. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das 3.4-Aethenyldiamino-β-naphtochinon erhält man ein Mononitro-Produkt, das noch den Charakter des Chinons bewahrt hat. Es gelang mir nicht, die Stellung der Nitrogruppe zu beweisen, denn obgleich ich bei der Oxydation mi Kaliumpermanganat zu der entsprechenden Phtalsäure kommen konnte, so war die Beurteilung der Stellung immer noch unsicher.

Experimenteller Teil.

1. 2-Aminonaphtolchlorhydrat.

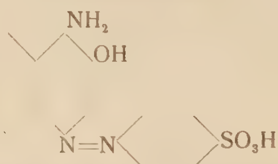


Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des 1.2-Aminonaphtols diente das technische Orange II (Azofarbstoff, durch Kombination von p-Diazobenzolsulfosäure mit β-Naphtol). Um bei der Reduktion dieses Azofarbstoffes gute Ausbeuten zu erzielen, wurde folgende Darstellungsmethode angewandt.

1 Kilo Orange II werden mit 2 Liter heissem Wasser zur Lösung gebracht; ferner werden 700 gr. Zinnchlorür in 5 Liter konz. Salzsäure gelöst und 650 gr. Zinn hinzugegeben. Der Farbstoff wird bei eifrigem Rühren in dünnem Strahle in die Zinnchlorür-

lösung ziemlich schnell eingetragen. Die Reduktion geht glatt, die Flüssigkeit nimmt zunächst eine rötliche Farbe an und wird dann fast farblos. Es wird noch ca. 15 Minuten Wasserdampf eingeleitet und nachher noch 1 Liter konz. Salzsäure hinzugegeben. Beim Abkühlen erstarrt die Lösung zu einem Brei von glänzenden Krystallen des salzsauren Aminonaphtols. Man nutscht sie scharf ab, löst sie in kochendem Wasser und filtriert; auf dem Filter bleibt etwas unverbrauchtes Zinn zurück. Beim Zusatz von 500 cm^3 konz. Salzsäure zum Filtrat fällt das Aminonaphtolchlorhydrat wieder aus; man saugt ab und wäscht mit verd. HCl. 1:1 gut nach. Das auf diese Weise dargestellte salzsaure Aminonaphtol bildet weisse glänzende derbe Krystalle, die zinn- und sulfanilsäurefrei sind. Beim Trocknen färbt es sich hell violett und zersetzt sich dabei zum geringen Teil, denn beim Wiederauflösen bleibt ein violett-grüner Rückstand, der sich nicht mehr in heissem Wasser löst. Das trockene Aminonaphtolchlorhydrat hält sich an Licht und Luft gut; seine Lösung färbt Fichtenholz orange. Mit Alkalien und Luft geschüttelt färbt sich die Lösung schmutzig grün, und es scheiden sich grüne Flocken aus. Das getrocknete salzsaure Aminonaphtol reizt die Schleimhäute zum Niesen. Ausbeute 415 gr.; entspricht ca. 75% der Theorie.

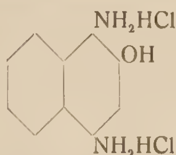
Azofarbstoff.



196 gr. 1. 2-Aminonaphtolchlorhydrat werden in 1,5 Liter heissem Wasser gelöst. Andrerseits diazotiert man krystallisiertes sulfanilsaures Natron, indem man zu einer Lösung von 263 gr. dieses Salzes in 1 Liter Wasser, 240 cm^3 konz. Salzsäure und Eis, und zum Zwecke des Diazotierens eine Lösung von 70 gr. Natriumnitrit in 150 cm^3 Wasser, allmählich zufügt. Man prüft mit Jodcadmiumstärkepapier ob ein Ueberschuss von Nitrit vorhanden ist; ist dies der Fall, so gibt man noch sulfanilsaures Natron hinzu bis zum Verschwinden der starken Blaufärbung des erwähnten Papieres.

Das überschüssige Nitrit muss hier vermieden werden, weil es die Kuppelung stark beeinträchtigt. Giesst man unter stetem Rühren die Diazobenzolsulfosäure in die gekühlte Lösung des 1.2-Aminonaphtolchlorhydrats, so färbt sich diese blauviolett. Nach einigem Stehen und bei Hinzugabe von Kochsalz scheidet sich der Azofarbstoff als schwarzgrüner Niederschlag aus, welcher abgesaugt wird. Konzentrierte Schwefelsäure löst diesen Azofarbstoff mit blauer Farbe; er löst sich schwer in Alkohol, kaum in den anderen gebräuchlichen Solventien. Er färbt Wolle in saurem Bade gelbrot; durch Nachchromieren erhält man in essigsaurem Bade violettschwarze Färbung. Kombination mit Naphtionsäure erzeugt auf Wolle bräunlichrote, auf gechromter Wolle schwarzblaue Töne. Diese Azofarbstoffe ziehen auf Metallbeizen und sind ziemlich echt.

1. 4-Diamino-2-naphtolchlorhydrat.



Zur Darstellung des Diaminonaphtolchlorhydrats verwendete ich den noch nicht getrockneten Azofarbstoff. 200 gr. Zinnchlorür werden in 500 cm^3 konzentrierter Salzsäure gelöst. und 80 gr. Zinn hinzugegeben. Es empfiehlt sich, die Reduktion in einem Kolben vorzunehmen. Man trägt allmählich den gut mit Wasser verriebenen Azofarbstoff ein. Die Reduktion geht glatt. Zuerst färbt sich die Lösung dunkelviolett, sie wird bald heller und heller und gleichzeitig scheiden sich schon farblose Krystalle ab. Nach beendigter Reduktion engt man unter Zugabe von Zinngranalien ein, versetzt mit 100 cm^3 konz. Salzsäure und lässt erkalten; die Lösung ist dann fast völlig zu einem krystallinischen Brei erstarrt und bei richtigem Operieren fällt die Sulfanilsäure nicht mit aus. Man filtriert die Krystalle ab und löst sie in kochendem Wasser; beim Filtrieren bleibt etwas Zinn und ungelöstes Zersetzungsprodukt zurück. Durch Zusatz von 100 cm^3 konz. Salzsäure zum Filtrat fällt das Diaminonaphtol als weisses, seideglänzendes, krystallinisches, salzsaures Salz aus, welches mit Zinnchlorür kein Doppelsalz bildet. Man saugt

die Krystalle ab, wäscht sie gut mit Salzsäure 1 : 1 aus, und erhält ein zinn- und sulfanilsäurefreies Produkt. Das salzsaure 1.4-Diamino-2-naphtol ist in feuchtem Zustande leicht oxydierbar und bräunt sich bald an der Luft; die Base zersetzt sich sehr schnell, sie wurde deshalb nicht isoliert. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren des salzsauren Salzes erhielt ich ein analysenreines Material. Das getrocknete und länger aufbewahrte Salz reizt die Schleimhäute zum Niesen; beim Auflösen in heissem Wasser färbt sich die Lösung violett. Ganz rein und trocken ist es ziemlich luftbeständig, verliert aber etwas Salzsäure; die Chlorbestimmung (nach Carius) gab zu kleine Werte. Die Ausbeute entspricht nur 60% der Theorie, infolge der leichten Löslichkeit des Körpers in Wasser.

I. 0.2072 gr. Substanz gaben 21 cm^3 N bei 20° und 746 mm Druck.

II. 0.2437 gr. Substanz gaben 0.4359 gr. CO_2 und 0.1123 gr H_2O.

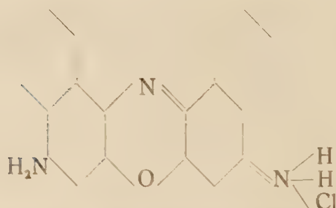
III. 0.196 gr. Substanz gaben 0.2218 gr. AgCl.

IV. 0.2185 gr. Substanz gaben 0.2466 AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_{10}H_{12}N_2OCl_2$	I	II	III	IV
C = 48,56 %		48,78		
H = 4,9 %		5,15		
N = 11,37 %	11,59			
Cl = 28,69 %			27,98	27,91

Diaminonaphtoxazin.

Chlorhydrat.



40 gr. 1.4-Diamino-2-naphtolchlorhydrat werden mit 0,5 Liter Alkohol gut vermischt und auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Gibt man nun 40 gr. Natriumacetat hinzu und leitet gleichzeitig.

Luft durch, so färbt sich die anfangs weisse Mischung nach einiger Zeit dunkelblau. Statt Natriumacetat kann man auch Kreide oder sonst schwache Alkalien verwenden. Luft wird ca. eine halbe Stunde durchgeleitet: es entweicht Ammoniak und beim Hinzufügen von Wasser fällt der gebildete blaue Farbstoff als amorphes Pulver aus. Er wird abgesaugt und mit Wasser, worin er fast unlöslich ist, ausgewaschen. Die dünnen Lagen, die beim Schütteln an den Gefässwänden haften, sind rein blau. Leitet man im Filtrat noch weiter Luft durch, so scheidet sich zuerst noch Farbstoff ab; beim Absaugen und nochmaligem Luftdurchleiten fällt dann eine kleine Menge eines braunen amorphen Körpers aus. Der Oxazinfarbstoff ist in Wasser unlöslich, nur schwer in Alkohol und Eisessig, mit prachtvoller roter Fluoreszenz. Etwas leichter wird er von einem Gemisch gleicher Teile Eisessig und Glyzerin aufgenommen. In Aether, Essigäther, Chloroform, Benzol, Aceton ist er unlöslich. Die aus Eisessig und Glyzerin gewonnenen Krystalle waren sehr unrein und trotz mehrmaligen Krystallisierens gelang es nicht, den Körper analysenrein zu erhalten, denn er enthielt immer anorganische Bestandteile eingekapselt. Nach vergeblichen Versuchen wurde Phenol als brauchbares Lösungsmittel angewandt, in welchem er mit Leichtigkeit, mit schöner blauer Farbe, aufgenommen wird. Nachdem das Diaminonaphtoxazin im heissen Phenol gelöst war, wurde ca. $^1/_{10}$ des Volumens Alkohol mit etwas Salzsäure hinzugegeben. Der Farbstoff fällt, in schönen metallglänzenden langen grünen Nadeln, in Form des Chlorhydrates aus. Er wird abgesaugt und zuerst mit Alkohol so lange ausgewaschen, bis er seinen Phenolgeruch verloren hat, hierauf wäscht man ihn noch mit salzsäurehaltigem Alkohol gut nach. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren erhielt ich ein analysenreines Material. Das Diaminonaphtoxazinchlorhydrat löst sich in konz. Schwefelsäure mit rein blauer Farbe; durch Verdünnen mit Wasser geht die Farbe in rot über und es fallen bordeauxrote Flocken aus. Es bildet ein zwei- und ein einbasisches Salz. Ersteres, im Exsiccator über Kali getrocknet, ist viel heller grün und hat noch den metallischen Glanz an den Oberflächen, während letzteres mattgrüner aussieht. In alkoholischer Lösung färbt das Oxazin Seide violettblau mit roter Fluoreszenz an. Die Ausbeute betrug 50 % der Theorie. Die Base wurde

durch Fällen, aus der Eisessiglösung, mit Ammoniak dargestellt; sie fällt in dunkelroten Krystallen aus, die beim Trocknen eine braunrote Farbe mit grünlichem Schimmer annehmen. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, weil der Körper auf dem Platinbleche nicht schmilzt, sondern verkohlt. Zur Methylierung des Diaminonaphtoxazinchlorhydrats wurden 3 gr. desselben mit kleinen Ueberschüssen von Jodmethyl, Ätzkali und 4 cm^3 Methylalkohol, im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt gestattete nicht die Isolierung eines einheitlichen Körpers. Das Gemisch löst sich in Eisessig sehr leicht mit roter Farbe. Das Diaminonaphtoxazinchlorhydrat wurde bei 100° getrocknet. Die Analysen stimmten mit der berechneten Formel überein.

I.	0,2062 gr.	Substanz gaben	0,511 gr. CO_2	und	0,0843 gr. H_2O	
II.	0,2216 „	„ „	0,5573 „ „	„	0,0887 „ „	
III.	0,2288 „	„ „	0,5753 „ „	„	0,0918 „ „	
IV.	0,1964 „	„ „	0,4954 „ „	„	0,0798 „ „	
V.	0,1905 „	„ „	0,4825 „ „	„	0,0742 „ „	
VI.	0,1475 gr.	Substanz gaben	15,5 cm^3 N bei 20°	und	747 mm	Druck.
VII.	0,1575 „	„ „	16,7 „ N „ 21°	„	744 „	„
VIII.	0,2196 „	„ „	0,0872 gr. Ag Cl			
IX.	0,2041 „	„ „	0,0824 gr. Ag Cl			
X.	0,2436 „	„ „	0,1008 gr. Ag Cl			

Berechnet auf $C_{20}H_{14}ON_3Cl$

C = 69,02 %
H = 4,07 %
N = 12,11 %
Cl = 10,20 %

Gefunden

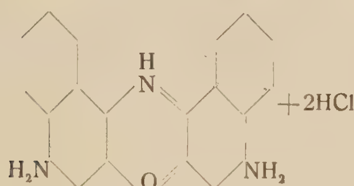
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
C	67,59	68,59	68,57	68,79	69,08					
H	4,57	4,47	4,49	4,56	4,36					
N						12,03	12,05			
Cl=								10,04	9,98	10,23

Die Chlorbestimmungen VIII und X wurden nach Carius ausgeführt; ferner wurde eine Chlorbestimmung des zweibasischen Salzes gemacht.

0,2219 gr. Substanz gaben 0,1612 gr. AgCl.

Berechnet für $C_{20} H_{15} O N_3 Cl_2$	Gefunden
Cl = 18,46 %	Cl = 17,96 %

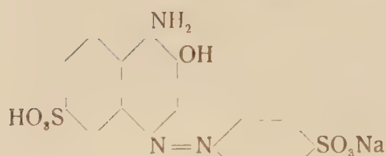
Leukoverbindung des Diaminonaphtoxazins.



Da das Oxazin in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist, so wandte ich folgendes Verfahren an, um seine Leukoverbindung zu gewinnen.

In einem Erlenmeyer werden 5 gr. Oxazin in 15 gr. Phenol gelöst und 15 cm^3 Alkohol zugegeben. Giesst man in diese heisse Lösung eine solche von 10 gr. Zinnchlorür in 40 cm^3 Salzsäure und kocht ca. eine halbe Stunde, so verwandelt sich die schöne blaue Farbe zuerst in grün und geht schliesslich in eine gelbe über unter Ausscheidung goldgelber Nädelchen. Man filtriert sie ab und wäscht zuerst mit Alkohol, dann mit alkoholischer Salzsäure und schliesslich wieder mit Alkohol. Das Auswaschen muss schnell besorgt werden, weil die Leukoverbindung sich leicht durch die Feuchtigkeit der Luft wieder zum Oxazin oxydiert. Trocknet man sie im Exsiccator über Kali, so verändert sie sich erst nach einigen Tagen; im Trockenschrank auf 100^0 erhitzt oxydiert sie sich leicht, nimmt zuerst eine violette Färbung an und geht schliesslich in das Oxazin über. Versuche, sie nach oder während der Reduktion zu acetylieren, führten zum Ausgangsmaterial. Wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit konnte ich sie nicht umkrystallisieren und deshalb auch keine Analyse dieses Körpers vornehmen.

Azofarbstoff.

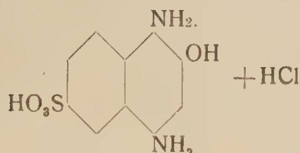


240 gr. 1-Amino-2-naphtol-6-sulfosäure werden in 1 Liter Wasser aufgeschlämmt und durch Zusatz von 115 gr. calc. Soda gelöst. Andrerseits werden 263 gr. krystallisiertes sulfanilsaures Natron in schon oben angegebener Weise diazotiert, indem man 220 cm³ konz. Salzsäure (35 %) und 70 gr. Natriumnitrit verwendet. Giesst man die Diazobenzolsulfosäure langsam unter Rühren in die Aminonaphtolsulfosäure, so entsteht bei dieser alkalischen Kuppelung, unter Entweichen von Kohlensäure, ein schön fuchsinroter Azofarbstoff. Man salzt ihn aus, wobei er sich in rotbraunen Krystallen abscheidet, die beim Trocknen grünen Schimmer erhalten. Die Ausbeute beträgt nur 60 % der Theorie. Der Azofarbstoff färbt Wolle in saurem Bade rot; beim Nachchromieren erhält man violette Töne. Er zieht in essigsaurem Bade auf Metallbeizen. Es empfiehlt sich nicht, das in den Handel eingeführte Produkt „Eikonogen“, das Natronsalz der Aminonaphtolsulfosäure, welcher als photographischer Entwickler seine Anwendung findet, für die Darstellung des Azofarbstoffes zu verarbeiten, denn es enthält viel Natriumbisulfit beigemengt; letzteres beeinträchtigt die Kuppelung. Versuche, die Soda bei der alkalischen Kuppelung durch Natriumacetat, Natronlauge oder gelöschten Kalk zu ersetzen, führten zu denselben Resultaten und zu den gleichen Ausbeuten. Konz. Schwefelsäure löst den Azofarbstoff mit indigoblauer Farbe auf. In Alkohol ist er schwer, in heissem Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert aus letzterem in derben Krystallen. Die Analyse dieses Körpers bestätigte das Vorhandensein eines einbasischen Salzes.

0,235 gr. Azofarbstoff gaben beim Veraschen im Platintiegel 0,039 gr. Na_2SO_4

Berechnet auf $C_{16} H_{12} O_7 N_3 S_2 Na$	Gefunden
Na = 5,18 %	Na = 5,38 %

Salzsaure 1. 4-Diamino-2-naphtol-6-sulfosäure.

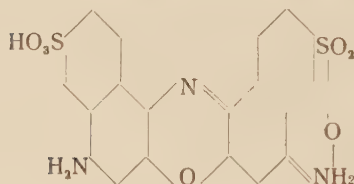


85 gr. Azofarbstoff werden in 750 cm^3 heissem Wasser gelöst und in eine Lösung von 600 cm^3 konz. Salzsäure und 105 gr. Zinnchlorür allmählich eingegossen. Die Reduktion verläuft glatt und die anfangs violette Lösung wird farblos unter Ausscheidung weisser Nadeln. Man engt die Flüssigkeitsmenge ein und gibt noch 100 cm^3 konz. Salzsäure hinzu. Die ausgefällte, filtrierte, salzsaure Diaminonaphtolsulfosäure wird mit verdünnter HCl 1:2 gut ausgewaschen, um sie von den anhaftenden Zinnchloridkrystallen zu befreien. Sie bildet kein Doppelsalz mit dem Zinn. Versuche, den Azofarbstoff mit Hydrosulfit zu reduzieren, gaben keine Resultate. Mit Zinkstaub und Salzsäure reduziert scheint er sich zu verschmieren und liefert sehr schlechte Ausbeuten; mit Zinnchlorür bei Gegenwart von Zink reduziert sind die Ausbeuten gut, das entstehende Produkt aber nicht ganz rein. Beim Trocknen der salzsauren Diaminonaphtolsulfosäure in einer Schale bei 100° verändert sie sich fast gar nicht; beim Stehen an der Luft oxydiert sie sich und färbt sich rötlich. Um das länger aufbewahrte Material zu verarbeiten, wäscht man es mit Salzsäure 1:1, der einige Tropfen Zinnchlorürlösung zugegeben werden, gut aus, und nach der Entfärbung wird es wieder mit HCl gewaschen. Von Wasser wird das Chlorhydrat der Diaminonaphtolsulfosäure nur schwer und unter Zersetzung aufgenommen. Um ein analysenreines Material zu erhalten, löste ich es in 5%iger Salzsäure; auf Zusatz von konz. HCl fällt das Chlorhydrat in schönen weissen Nadeln wieder aus. Die Substanz wurde bei 100° getrocknet. In Alkalien löst sie sich leicht als Alkalisalz, jedoch unter teilweiser Zersetzung, und durch Salzsäure kann das Chlorhydrat wieder gefällt werden, dasselbe enthält im trockenen Zustande nur ein Chlorwasserstoff. Ausbeute der salzsauren Diaminonaphtolsulfosäure 49 gr., entspricht ca. 90% der Theorie.

I. 0.2043 gr. Substanz gaben 0.3072 gr. CO_2 und 0.0719 gr. H_2O
II. 0.2045 „ „ „ 0.0970 „ AgCl.
III. 0.1952 „ „ „ 16 cm^3 N bei 16° und 746 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden		
$C_{20}H_{11}N_2SO_4Cl$	I	II	III
C = 41,28 %	41,01		
H = 3,82 %	3,94		
N = 9,66 %			9.50
Cl = 12,19 %		11,73	

Diaminonaphtoxazindisulfosäure.



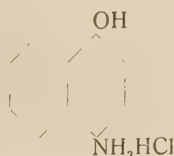
20 gr. salzsaure Diaminonaphtolsulfosäure werden in einem Kolben mit 1 Liter Wasser aufgeschlämmt und auf 40—50° erwärmt Nun gibt man 20 gr. Kreide hinzu und leitet Wasserdampf und gleichzeitig einen Luftstrom durch. Die Lösung fängt an sich an der Oberfläche blau zu färben, welche Veränderung nach ca. 5 Minuten sich auf die ganze Flüssigkeitsmenge ausdehnt; gleichzeitig scheiden sich unter Ammoniakentweichung grün schimmernde Nadeln der Diaminonaphtoxazindisulfosäure aus. Man leitet noch 10 Minuten Wasserdampf und Luft durch; nach dem Erkalten gibt man Salzsäure hinzu, um die überschüssige Kreide zu lösen. Der Farbstoff wird abfiltriert und mit verd. Salzsäure 1 : 2 gut ausgewaschen; man löst ihn nun in heissem Wasser unter Zugabe von etwas Natronlauge oder Soda, filtriert und fällt das Oxazin mit Salzsäure wieder aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhält man ein analysenreines Produkt. Verwendet man zur Darstellung des Farbstoffes nicht reines Ausgangsmaterial, dann bemerkt man, beim Luft- und Dampfstromdurchleiten, folgende Erscheinung: die anfangs erwärmte Lösung, die rotviolett ist, geht nun durch schmutzig-

blau und grün in rotbraun über, wobei sich keine Krystalle des Farbstoffes abscheiden. Die Diaminonaphtoxazindisulfosäure löst sich ziemlich schwer in Wasser, in Alkohol, Phenol, Benzol, Anilin, Chloroform, Aether, Eisessig fast gar nicht. Von konz. Schwefelsäure wird sie mit schön roter Farbe aufgenommen und beim Verdünnen mit Wasser fällt sie in blauvioletten Flocken wieder aus. Sie verkohlt auf dem Platinblech ohne zu schmelzen. Der Farbstoff zieht auf Wolle in schwefelsaurem Bade schön blau an und ist ziemlich lichtecht; Filtrierpapier wird veilchenblau angefärbt. Seine Lösung in 50%iger Essigsäure zeigt rote Fluoreszenz, ebenso eine solche in 50%igem Alkohol, welchem ein Tropfen Natronlauge zugesetzt ist. Die Diaminonaphtoxazindisulfosäure kann auch dargestellt werden, wenn man in wässriger Lösung mit Natriumacetat und Soda arbeitet. Der Körper verbrennt sehr langsam; er wurde bei 130° getrocknet. Er bildet kein salzsaures Salz. Die Ausbeute ist gut, sie beträgt 80 % vom Ausgangsmaterial. Die Analysen gaben Werte, die mit der berechneten Formel übereinstimmten.

I.	0,1805 gr.	Substanz	gaben	0,3385 gr. CO_2	und	0,0502 gr. H_2O.		
II.	0,2178 „	„	„	0,4074 „	„ „	0,0626 „ „		
III.	0,1425 „	„	„	10 cm^3 N	bei 16°	und 743 mm	Druck.	
IV.	0,1906 „	„	„	14,5 „	„ „ 15°	„ 742	„	„
V.	0,2071 „	„	„	0,1983 $BaSO_4$.				

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_7N_3S_2$	Gefunden I	II	III	IV	V
C = 50,91 %	51,15	51,02			
H = 2,72 %	3,11	3,22			
N = 8,94 %			8,1	8,8	
S = 13,60 %					13,15

4-Amino-1-naphtolchlorhydrat.



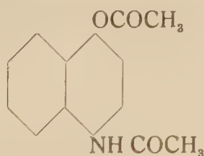
Für die Darstellung dieses Aminonaphtols diente das Orange I (Natriumsalz der α-Naphtolazobenzolsulfosäure). 1 Kilo technisches Orange I wird in 2 Liter Wasser gut eingerührt und durch Einleiten von Wasserdampf in Lösung gebracht. Andrerseits werden 800 gr. Zinnchlorür in 4 Liter konz. Salzsäure gelöst und hierzu noch 1 Liter Wasser gegeben; während der Reduktion werden 300 gr. Zinn successive eingetragen. Giesst man in die erwärmte Reduktionsflüssigkeit die siedend heisse Lösung des Orange unter stetem Rühren in dünnem Strahle ein, so wird der Azofarbstoff augenblicklich reduziert und es scheiden sich Krystalle des Aminonaphtols aus. Nach erfolgter Reduktion gibt man noch 1 Liter konz. Salzsäure hinzu und lässt erkalten, wobei das in HCl fast unlösliche Aminonaphtol sich noch reichlicher in derben kurzen Prismen ausscheidet; die Sulfanilsäure bildet ein leicht lösliches salzsaures Salz und fällt nicht aus. Nach dem Abkühlen werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt. Dieses Produkt wird in 2 Liter siedendem Wasser gelöst, wobei etwas unverbrauchtes Zinn und sonst der Reduktion entgangenes Material zurückbleibt; die Lösung wird schnell filtriert, bevor sich Krystalle des salzsauren Aminonaphtols ausscheiden. Man gibt 750 cm^3 konz. Salzsäure hinzu, wobei fast alles Aminonaphtolchlorhydrat zinn- und sulfanilsäurefrei ausfällt; dann wird abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure 1 : 1, bis zum Verschwinden der Zinnreaktion nachgewaschen. Lässt man das Filtrat stehen und schüttelt es heftig, so scheiden sich Krystalle ab, die sich als Sulfanilsäure zu erkennen geben. Das Eindampfen des Filtrates führte zu keiner Ausbeute des Aminonaphtols. Beim Trocknen oxydiert sich das salzsaure Aminonaphtol etwas und färbt sich. Bei der oben angegebenen Darstellungsmethode gelang es mir, eine Ausbeute von 375 gr. reinen Materials zu erzielen. Für die Weiterverarbeitung empfiehlt es sich jedesmal frisches Produkt darzustellen. Versuche, aus dem salzs. Aminonaphtol. durch Kombination mit Diazobenzolsulfosäure einen Azofarbstoff darzustellen, schlugen fehl. Zuerst bildet sich etwas Farbstoff und die Lösung nimmt einen violetten Ton an, jedoch schon nach einigen Minuten entweicht Stickstoff und die Flüssigkeit wird braunschwarz. Es fällt auch ein schwarzbrauner Niederschlag aus, der bei der Reduktion ein leichtschmelzendes Produkt liefert, welches bei den ge-

ringsten Versuchen es zu reinigen seine Farbe verändert und verharzt.

Acetylderivate des 4. Amino-1-naphtols.

Zur weiteren Verarbeitung führte ich das salzsaure Aminonaphtol in die Diacetylverbindung über, welche bereits von *E. Grandmougin* und *O. Michel* (Ber. 25 p. 978) dargestellt wurde. Das Monoacetylamino-1-naphtol ist von *O. Witt* und *J. Dedichen* als Naphtacetol beschrieben. Erstere Verbindung entsteht beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; durch Zusatz des letzteren wird die Mineralsäure gebunden und so die Acetylierung erleichtert. Das Naphtacetol kann auf zwei Wegen dargestellt werden: 1. Wenn man das Diacetylaminonaphtol mit Natronlauge erwärmt, spaltet sich die an das Hydroxyl leicht gekettete Acetylgruppe ab. 2. Durch Acetylieren des Aminonaphtols mit 1 Teil Eisessig, $^1/_2$ Teil Essigsäureanhydrid und dem gleichen Teil Natriumacetat. Da ich die Diacetylverbindung für meine weiteren Versuche in grossen Mengen darzustellen hatte, so beschreibe ich auch die näheren Eigenschaften derselben.

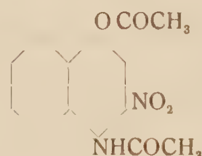
Diacetyl-4-amino-1-naphtol.



Das zinnfreie, trockene salzsaure 4-1.Aminonaphtol wird mit einem Teil entwässertem Natriumacetat gut verrieben in einen Kolben gegeben und mit 4 Teilen Essigsäureanhydrid geschüttelt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches erhöht sich und man setzt ein Steigrohr auf, um von den Dämpfen nicht belästigt zu werden; es wird nun auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erwärmt. Man giesst die Lösung nach beendeter Reaktion in dünnem Strahle unter Rühren in Eiswasser; es scheidet sich zuerst eine ölige Masse ab, die aber bald, besonders beim Reiben an den Wänden, zu einem krystallinischen Körper, dem Diacetylaminonaphtol, erstarrt. Man erwärmt die Flüssigkeitsmenge auf dem Wasserbade, um das

Essigsäureanhydrid zu zerstören und saugt die Krystalle ab. In kaltem Wasser unlöslich, kann es mit grossen Mengen desselben gut ausgewaschen werden. Man presst die Krystalle ab und trocknet sie auf dem Tonteller. In siedendem Wasser ist das Diacetylaminonaphtol etwas löslich; in Alkohol, Eisessig, Essigäther und Chloroform ist es leicht, in Toluol, Benzol schon schwerer, in Aether gar nicht löslich. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich es in weissen, prismatischen Krystallen, die bei 159° schmolzen. In Alkalien und Säuren löst es sich sehr träge; es sublimiert schon bei 110°. Die Ausbeute ist gut. Aus 200 gr. Aminonaphtolchlorhydrat erhält man 225 gr. Diacetylaminonaphtol, entsprechend 90% der Theorie.

3-Nitrodiacetyl-4-amino-1-naphtol.



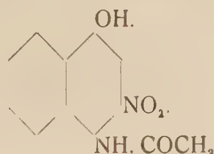
100 gr. umkrystallisirtes Diacetylaminonaphtol werden in 450 cm³ Eisessig gelöst und auf 5° abgekühlt. Sodann trägt man eine ebenfalls gekühlte Mischung von 200 cm³ reiner Salpetersäure (spez. Gewicht 1.52) und 50 cm³ Eisessig in obige Lösung langsam unter stetem Schütteln ein; die Temperatur darf 5° nicht übersteigen. Nach dem Eintragen der Salpetersäure lässt man das Reaktionsgemisch noch einige Zeit stehen und giesst dann dasselbe in dünnem Strahle unter Rühren in Eiswasser; es fällt ein gelber, krystallinischer Körper aus, das Nitrodiacetylaminonaphtol, welches in Wasser fast unlöslich ist und deshalb durch Auswaschen auf dem Saugfilter grösstenteils von der anhaftenden Salpetersäure befreit werden kann. Nach dem Trocknen auf dem Tonteller gibt man es in einen Kolben und kocht mit 1 Liter Alkohol, wobei sich nur ein geringer Teil löst. Man saugt den ungelösten Teil gut ab; im Filtrat scheiden sich lange, biegsame Nadeln ab. Das auf dem Filter gebliebene Produkt bildet gelbere Nadeln und ist zum Weiterverarbeiten sehr gut verwendbar. Das Nitrodiacetylami-

nonaphtol löst sich schwer in Äther, Alkohol, Benzol, Toluol, leicht in Chloroform, Eisessig, Essigäther und Aceton. In Alkali löst es sich in der Kälte sehr träge; in Säuren fast gar nicht. Nach mehrmaligem Krystallisieren aus siedendem Alkohol erhielt ich ein analysenreines Material in hellgelben, feinen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 223° liegt. Die Ausbeute an Rohprodukt entspricht 90 % der Theorie. Die Analysen gaben Werte, die mit der Formel des Nitrodiacetylaminonaphtols übereinstimmten.

I. 0.1527 gr. Substanz gaben 13,4 cm^3 N bei 22° und 745 mm. Druck.
II. 0.1783 „ „ „ 15,2 „ N „ 20° „ 743 „ „
III. 0.1794 „ „ „ 0.3820 CO_2 und 0.0802 gr. H_2O.
IV. 0.2215 „ „ „ 0.4725 „ „ 0.0892 „ „

Berechnet auf:	Gefunden:			
$C_{14} H_{12} O_5 N_2$	I.	II.	III.	IV.
N = 9.74 %	9.95	9.71		
C = 58.29 %			58.07	58.18
H = 4.21 %			5.00	4.59

3-Nitro-4-acetylamino-1-naphtol.



20 gr. Nitrodiacetylaminonaphtol werden in 80 cm^3 Wasser gut aufgeschlämmt und mit 80 cm^3 20%iger Natronlauge versetzt. Es löst sich zuerst träge mit brauner Farbe; beim Schütteln geht allmählich alles in Lösung und die Farbe der Flüssigkeit wird tiefrot, das Nitrodiacetylaminonaphtol ist zum Monoacetylprodukt verseift. Versucht man die alkalische Lösung zu erwärmen, bezw. zu kochen, so färbt sie sich violett und gleichzeitig entweicht Ammoniak; beim nachfolgenden Fällen mit Säuren scheidet sich ein braunroter unreiner Körper aus, der schwer in Lösung zu bringen ist: gereinigt schmilzt er bei 198°.

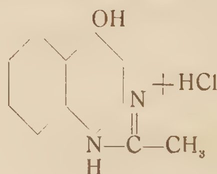
Die Lösung des zuerst erwähnten Monoacetylproduktes wird in eine mit Eis gekühlte, verdünnte Salzsäure langsam gegossen, wobei

sich gelbe bis orange Flocken ausscheiden; die Temperatur darf nicht 5⁰ übersteigen, weil der Körper sonst verschmiert. Das in Wasser unlösliche Nitromonoacetylaminonaphtol wird zuerst aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle, hierauf mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert, wobei es als hellgelbe, in Büscheln zusammengefasste Nadeln, mit blaugrünem Flächenschimmer, rein erhalten wurde, welche sich schon bei 210⁰ zu zersetzen anfangen und bei 231⁰ schmelzen. Sie lösen sich glatt in Alkalien mit roter Farbe und sind in Säuren fast unlöslich. In Alkohol und Eisessig sind sie leicht löslich; in Benzol, Aceton, Aether, Chloroform, Essigaether und Toluol fast gar nicht. In alkalischer Lösung kuppelt das Nitromonoacetylaminonaphtol leicht mit Diazokörpern; mit Diazobenzolsulfosäure kombiniert bildet es einen roten Azofarbstoff, der mit der gleichen Farbe auf Wolle zieht.

I. 0.1756 gr. Substanz gaben 0,3770 gr. CO_2 und 0,0679 gr. H_2O.
II. 0,2036 „ „ „ 20,5 cm^3 N bei 22⁰ und 746 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4N_2$	Gefunden I	Gefunden II
C = 58,49 %	58,55	
H = 4,10 %	4,33	
N = 11,41 %		11,44

3. 4-Aethenyldiamino-1-naphtolchlorhydrat.



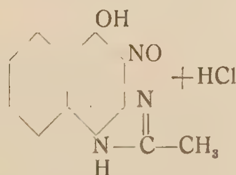
Durch Reduktion des Nitrodiacetylaminonaphtols erhält man die Anhydrobase (Imidazol) des Diaminonaphtols. Ein Teil Nitrodiacetylaminonaphtol wird mit wenig Wasser gut verrieben und langsam unter Schütteln zu einer Lösung von 4 Teilen konz. Salzsäure, 2 Teilen Zinnchlorür und 1 Teil Zinn eingetragen. Es tritt Erwärmung ein und der gelbe Körper entfärbt sich, wobei ein Teil in Lösung geht: man dampft dieselbe unter Zufügen von Zinngranalien ein und versetzt mit einem Teil Salzsäure. Beim

Erkalten scheiden sich noch mehr Krystalle der Anhydrobase als salzsaures Salz aus: man saugt sie ab, löst sie wieder in Wasser, filtriert und versetzt mit konz. Salzsäure. Es fallen zartweisse Nadeln aus; sie werden abgesaugt und mit verd. HCl nachgewaschen. Das Produkt ist zinnfrei, denn die Bildung eines Zinndoppelsalzes konnte mit Schwefelwasserstoff nicht nachgewiesen werden. Das salzsaure Salz wird durch mehrmaliges Lösen in Wasser und Fällen mit konz. HCl rein erhalten. Der Körper ist in reinem und trockenem Zustande beständig feucht, jedoch bräunt er sich etwas an der Luft. Das Aethenyldiaminonaphtolchlorhydrat löst sich in Alkalien leicht, in Alkohol schwer, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast gar nicht; konz. Schwefelsäure nimmt es mit gelber Farbe auf. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

I.	0,2480 gr.	Substanz	gaben	0,1496 gr. AgCl.
II.	0,2298 „	„	„	0,1424 „ „ „
III.	0,1932 „	„	„	verunglückt.
IV.	0,1880 „	„	„	19,8 cm^3 N bei 24° und 745 mm Druck.
V.	0,2357 „	„	„	0,5350 gr. CO_2 und 0,1075 gr. H_2O.
VI.	0,1821 „	„	„	0,4082 „ „ „ 0,0783 „ „

Berechnet für	Gefunden					
$C_{12}H_{11}ON_2Cl$	I	II	III	IV	V	VI
Cl = 15,11 %	14,92	15,32				
C = 61,38 %					61,92	61,44
H = 4,73 %					5,10	4,81
N = 11,97 %				11,87		

2-Nitroso-3. 4-aethenyldiamino-1-naphtolchlorhydrat.



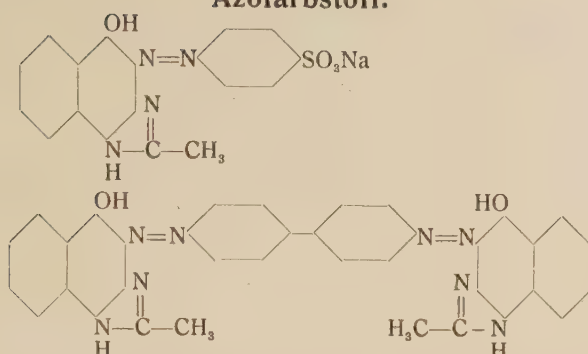
Man löst 50 gr. Aethenyldiaminonaphtolchlorhydrat in 500 cm^3 Wasser unter Zugabe von 5 gr. Aetznatron und versetzt mit 80 cm^3

konz. Salzsäure; das salzsaure Salz der Anhydrobase scheidet sich beim Schütteln in feinen weissen Nadeln aus. Nun gibt man eine Lösung von 20 gr. Natriumnitrit in 100 gr. H_2O langsam hinzu; die Mischung löst sich, wird orangerot und zu gleicher Zeit fallen gelbe Nadeln des Nitrosokörpers aus. Die Operation muss unter Kühlung vorgenommen werden und empfiehlt es sich, eine Temperatur von 10° nicht zu überschreiten. Nach längerem Stehen saugt man den Niederschlag ab, löst ihn in Wasser mit Hülfe von etwas Natronlauge, filtriert und fällt den Nitrosokörper mit konz. Salzsäure; es scheiden sich gelbe, in Büschel gesammelte Nadeln des salzsauren Salzes ab, die sich in Alkohol und Eisessig leicht, in Aceton schwer, in Benzol, Chloroform und Aether garnicht lösen. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit orangeroter Farbe auf. In kaltem Wasser ist das Nitrosoäthenyldiaminonaphtolchlorhydrat leicht löslich, beim Kochen fällt die Base aus. Gibt man dem in Wasser gelösten Nitrosokörper Natriumacetat hinzu, so scheiden sich orangerote Nadeln ab, die ebenfalls die Base präsentieren. Die essigsaure Lösung gibt mit Ferrosalzen eine grüne, mit Kobaltsalzen eine schwarzviolette Färbung. Die Ausbeute an Rohprodukt ist eine gute. Zur Analyse wurde das salzsaure Salz verwendet und bei 100° getrocknet.

I.	0,1990 gr.	Substanz gaben	0,3976 gr. CO_2 und 0,0762 gr. H_2O
II.	0,2187 „	„ „	0,4367 „ „ „ 0,0822 „ „
III.	0,1685 „	„ „	24,4 cm³ N bei 24° und 740 mm Druck.
IV.	0,1437 „	„ „	20,2 „ N „ 22° „ 738 „ „
V.	0,2060 „	„ „	0,1085 gr. AgCl.
VI.	0.2421 „	„ „	0,1321 gr. AgCl.

Berechnet auf	Gefunden					
$C_{12}H_{10}O_2N_3Cl$	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C = 54,61 %	54,49	54,46				
H = 3,83 %	4,28	4,20				
N = 15,97 %			16,02	15,79		
Cl = 13,45 %					13,02	13,49

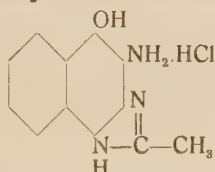
Azofarbstoff.



Diazotiert man sulfanilsaures Natron in bekannter Weise und kuppelt es in alkalischer Lösung mit der berechneten Menge Aethenyl-diaminonaphtolchlorhydrat, so fällt nach dem Aussalzen und Ansäuern ein roter Azofarbstoff aus, der auf Wolle in orangeroten Tönen zieht. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit kirschroter Farbe.

Kuppelt man das Aethenyldiaminonaphtolchlorhydrat mit der berechneten Menge tetrazotiertem Benzidin, so resultiert ein violettblauer Farbstoff; er zieht auf Wolle mit blauer Farbe. In konz. Schwefelsäure löst er sich rein blau. Bei der Reduktion dieser Azofarbstoffe entsteht das Aethenyltriaminonaphtolchlorhydrat.

2. 3. 4-Aethenyltriamino-1-naphtolchlorhydrat.



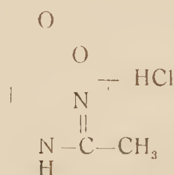
20 gr. Aethenyldiaminonitrosonaphtolchlorhydrat werden mit 25 gr. Zinnsalz und 5 gr. Zinn, in 50 cm^3 konz. Salzsäure und derselben Menge Wasser, in einem Erlenmeyer reduziert. Der Körper löst sich beim langsamen Eintragen in die Reduktionsflüssigkeit, scheidet sich aber sofort als salzsaures Salz des Aethenyltriaminonaphtols aus. Die Reaktion geht sehr glatt von statten und man kann in wenigen Minuten ziemliche Quantitäten des Nitrosokörpers reduzieren. Das Reduktionsprodukt erstarrt zu einem dicken Brei, den man,

um das Filtrieren zu erleichtern, mit etwas verdünnter Salzsäure versetzt. Nach dem Absaugen löst man es in wenig heissem Wasser, filtriert und fällt es mit konz. Salzsäure. Nach dem Auswaschen mit verd. HCl 1 : 1 erhält man das salzsaure Aethenyltriaminonaphtol zinnfrei in weissen Nadeln, die sich im feuchten Zustande sehr leicht an der Luft oxydieren. Getrocknet ist der Körper beständiger. In Alkohol ist er löslich. Die Base in Freiheit zu setzen, gelingt nicht, da sie sich weiter oxydiert. Löst man das Aethenyltriaminonaphtolchlorhydrat in Soda und leitet Luft durch, so entweicht Ammoniak und es fällt nach dem Ansäuern ein gelber Körper aus, ein Oxydationsprodukt, das weiter unten beschrieben wird. Zur Analyse wurde die Substanz bei 130° getrocknet.

I. 0,2132 gr. Substanz gaben 0,1211 gr. AgCl.
II. 0,1452 „ „ „ 21,5 cm^3 N bei 21° u. 740 mm Druck.

Berechnet auf	Gefunden	
$C_{12}H_{12}ON_3Cl$	I.	II.
Cl = 14,2 %	14,04	
N = 16,87 %		16,74

3. 4-Aethenyldiamino-β-naphtochinon. Chlorhydrat.



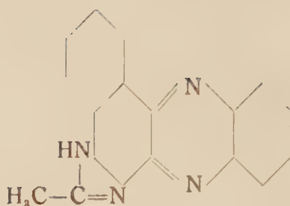
25 gr. Aethenyltriaminonaphtolchlorhydrat werden in wenig heissem Wasser gelöst und zu denselben so viel 25%iger Eisenchloridlösung gegeben, bis die anfangs dunkelgrüne Färbung zuerst in eine violette, dann braune und endlich in eine rotgelbe übergeht; nach Reiben mit einem Glasstabe an den Wänden des Gefässes fallen reichliche Mengen gelbroter Nadeln aus. Man saugt die Krystalle ab und wäscht sie mit verdünnter Salzsäure, um das überschüssige Eisenchlorid zu entfernen. In kaltem Wasser ist

dieses Chinon löslich; um dasselbe rein zu erhalten, bringt man es unter Zusatz von etwas Natronlauge in Lösung und fällt mit Salzsäure aus. Nach mehrmaligem Umfällen ist es analysenrein. Aus Alkohol krystallisiert es in goldgelben Blättchen; es schmilzt nicht, zersetzt sich bei 220°. In Eisessig ist dieses Aethenyldiamino-β-naphtochinonchlorhydrat leicht löslich, nicht aber in Benzol, Toluol und Chloroform. Es reizt die Schleimhäute zum Niesen. Löst man dasselbe in kaltem Wasser und setzt essigsaures Natron hinzu, so fällt die Base in ziegelroten Nadeln aus. Sie hat keinen Schmelzpunkt, fängt an sich bei 230° zu zersetzen und verkohlt schliesslich. Sie ist in Alkohol, Eisessig, Essigäther, Aceton leicht löslich; in kaltem Wasser löst sie sich sehr schwer: gibt man zu der heissen violetten Lösung Aetznatron, so fallen braunrote Nadeln aus. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt die Base mit kirschroter Farbe auf. Die Ausbeute des Aethenyldiamino-β-naphtochinonchlorhydrats betrug 65 %. Zur Analyse wurde das salzsaure Salz verwendet und bei 100° getrocknet.

I.	0,2445 gr. Substanz gaben	0,5228 gr. CO_2	und	0,0833 gr. H_2O
II.	0,2023 „ „ „	0,4310 „ „	„	0,0689 „ „
III.	0,2398 „ „ „	0,1348 „ AgCl.		
IV.	0,2093 „ „ „	0,1201 „ AgCl.		
V.	0,1748 „ „ „	17,8 cm³ N bei 20° und 742 mm Druck		
VI.	0,1537 „ „ „	15,8 cm³ N „ 22° „ 738 mm „		

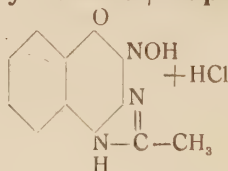
Berechnet für	Gefunden					
$C_{12}H_9O_2N_2Cl$	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C = 57,92 %	58,32	58,11				
H = 3,66 %	3,81	3,81				
Cl = 14,26 %			13,9	14,19		
N = 11,30 %					11,58	11,55

Als ein β-Chinon kondensiert es sich mit o-Phenylen- oder o-Toluylendiamin zu einem Azinderivat.



Beim Vermischen einer heissen konz. alkoholischen Lösung mit der berechneten Menge von in verdünnter Essigsäure gelöstem o-Phenylendiamin reagiert es sofort, indem die rote Farbe in gelb übergeht. Beim Erkalten krystallisiert das Azin in kleinen gelben Krystallen aus, da es in kaltem Alkohol schwer löslich ist. Zum Umkrystallisieren hat sich Eisessig gut bewährt, woraus es in kleinen hellgelben Nadeln herauskommt.

3. 4-Aethenyldiamino-β-naphtochinonmonoxim.



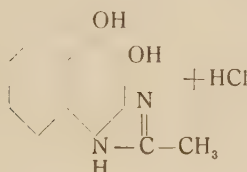
15 gr. Aethenyldiamino-β-naphtochinonchlorhydrat werden in Wasser gelöst und denselben 5 gr. salzsaures Hydroxylamin zugesetzt. Nach halbstündigem Kochen und nachfolgendem Erkalten scheidet sich das salzsaure Chinonoxim in reichlichem Maasse in gelben Nadeln aus. Es zeigt die gleichen Eigenschaften wie das salzsaure Aethenyldiaminonitrosonaphtol. Beim Trocknen färbt sich die Oberfläche rot an. Zur Analyse wurde das gereinigte Oxim bei 100° getrocknet.

I. 0,1768 gr. Substanz gaben 0,3521 gr. CO_2 und 0,0661 gr. H_2O.
II. 0,1422 „ „ „ 20 cm^3 N bei 22° und 742 mm Druck.
III. 0,1987 „ „ „ 0,1075 gr. AgCl.

Berechnet für	Gefunden		
$C_{12}H_{10}N_3O_2Cl$	I	II	III
C = 54,61 %	54,32		
H = 3,83 %	4,18		
N = 15,97 %		15,89	
Cl = 13,45 %			13,38

3. 4-Aethenyldiamino-β-naphtohydrochinon.

Chlorhydrat.

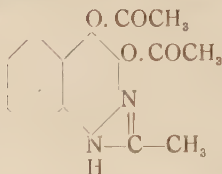


In eine Lösung von 20 gr. Zinnchlorür in 50 cm^3 verd. Salzsäure, wird die wässrige Lösung von 8 gr. des Aethenyldiamino-β-naphtochinonchlorhydrats langsam eingegossen; die Reduktionsflüssigkeit entfärbt sich und es fallen weisse Nadeln des Hydrochinons aus. Nach dem Auswaschen und Umkrystallisieren aus Wasser erhält man ein zinnfreies Material, das sich in feuchtem Zustande stark violett färbt. Um es vor Oxydation zu schützen, löst man es in Alkohol, aus welchem es in schönen langen Nadeln krystallisiert; getrocknet sind sie etwas hellrosa gefärbt. Die Base zersetzt sich sehr schnell. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren des salzsauren Salzes und Trocknen bei 120° erhielt ich ein Produkt, das beim Analysieren das einmalige Vorhandensein der Salzsäuremolecel zeigte.

0,2230 gr. Substanz gaben 0,1265 gr. AgCl.

Berechnet für	Gefunden
$C_{12}N_2O_2H_{11}Cl$	
Cl = 14,11 %	14,03 %

3. 4-Aethenyldiamino-1. 2-diacetylnaphtohydrochinon.

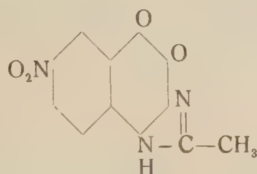


10 gr. Aethenyldiaminonaphtohydrochinonchlorhydrat werden mit 15 gr. entwässertem Natriumacetat innig verrieben und mit 40 cm^3 Essigsäureanhydrid gekocht. Die Flüssigkeit fängt an sich gelb zu färben und geht allmählich in grün bis blau über. Nach beendeter Operation giesst man das Diacetylprodukt in 300 cm^3 kaltes Wasser, wobei sich grünschimmernde Krystalle abscheiden. Nach dem Absaugen und Trocknen krystallisiert man sie aus Alkohol um, wobei eine grün gefärbte Verunreinigung im Alkohol bleibt und zartweisse Krystalle herauskommen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhielt ich ein Produkt, welches bei 154^0 schmolz; dasselbe ist nicht sehr beständig, denn beim Trocknen färbt sich die Oberfläche rot. Das Diacetylprodukt löst sich in Alkohol und Eisessig und krystallisiert in Nadeln. Die grün gefärbte alkoholische Mutterlauge verliert nach und nach ihre Farbe und geht in braun bis rot über und im Laufe von 3 Monaten fanden sich derbe rote Krystalle, die beim Zerreiben eine ziegelrote Färbung hatten; sie zeigten keinen Schmelzpunkt mehr und verhielten sich ganz so, wie die der Base des Aethenyldiamino-β-naphtochinons. Das analysenreine Aethenyldiamino-β-naphtohydrochinondiacetat wurde bei 100^0 getrocknet.

I. 0.1766 gr. Substanz gaben 0.4162 gr. CO_2 und 0.0825 gr. H_2O.
II. 0.2372 „ „ „ 19,5 cm^3 N bei 16^0 und 744 mm. Druck.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16}H_{14}O_4N_2$	I.	II.
C = 64.38 %	64.27	
H = 4.74 %	5.23	
N = 9.20 %		9.51

(?) Nitro-3. 4-aethenyldiamino-β-naphtochinon.



5 gr. Aethenyldiamino-β-naphtochinonchlorhydrat werden langsam in eine gekühlte Lösung von 15 gr. reiner Salpetersäure (Spez. Gewicht 1.52) und 5 cm^3 Eisessig eingetragen; das Gefäss muss von aussen auch gekühlt werden, weil eine starke Erwärmung eintritt. Nachdem das ganze Produkt in Reaktion gebracht wurde, lässt man es eine Stunde stehen und giesst die Flüssigkeit in 100 cm^3 Wasser; es fallen gelbe Nadeln aus, die sich in Wasser, Aceton, Äther, siedendem Alkokol schwer, in Eisessig, Essigäther leichter, in Chloroform und Benzol gar nicht lösen. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig gelang es mir, rein gelbe, dcibe Krystalle zu erhalten, deren Flächen beim Trocknen etwas anlaufen. Sie fangen an bei 214° zu schmelzen und zersetzen sich bei 220°. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt das Nitroprodukt mit roter Farbe auf. Die Stickstoffbestimmung bewies das Vorhandensein nur einer Nitrogruppe.

0.1227 gr. Substanz gaben 17.5 cm^3 N bei 20° und 744 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12} H_7 O_4 N_3$	
N = 16.38 %	16.27

Zusammenstellung der Resultate.

1. Durch Kuppelung des 1-Amino-2-naphtolchlorhydrats mit Diazobenzolsulfosäure entsteht ein Azofarbstoff.

2. Durch Reduktion desselben gelangt man zum 1. 4-Diamino-2-naphtol.

3. Luftoxydation dieses Diaminonaphtols gibt das Diaminonaphtoxazin.

4. Reduktion dieses Oxazins führt zur Leukoverbindung desselben.

5. Kombination des Eikonogens mit Diazosulfanilsäure liefert einen Azofarbstoff.

6. Reduktion desselben gibt die 1. 4-Diamino-2-naphtol-6-sulfosäure.

7. Luftoxydation der 1. 4-Diamino-2-naphtol-6-sulfosäure liefert die Disulfosäure des Diaminonaphtoxazins.

8. Das 4-Amino-1-naphtolchlorhydrat lässt sich nicht mit Diazokörpern kuppeln.

9. Durch Nitrieren des Diacetyl-4-amino-1-naphtols entsteht das Diacetyl-3-nitro-4-amino-1-naphtol.

10. Verseifung des Obigen führt zum 3-Nitro-4-acetamino-1-naphtol.

11. Energische Behandlung des Diacetyl-3-nitro-4-amino-1-naphtols mit Natronlauge führt unter Ammoniakaustritt zu einem Körper vom Sm.P. 198°.

12. Das 3-Nitro-4-acetamino-1-naphtol kuppelt mit Diazokörpern.

13. Durch Reduktion des Diacetyl-3-Nitro-4-amino-1-naphtol gelangt man zum 3. 4-Aethenyldiamino-1-naphtol.

14. Kombination des letzteren mit Diazobenzolsulfosäure, oder mit tetrazotiertem Benzidin gibt Azofarbstoffe.

15. Nitrosieren des 3. 4-Aethenyldiamino-1-naphtols führt zum 3. 4.-Aethenyldiamino-2-nitroso-1-naphtol.

16. Reduktion der Azofarbstoffe, wie dieses Nitrosoproduktes, liefert das 2. 3. 4-Aethenyltriamino-1-naphtol.

17. Durch Oxydation des letzteren entsteht das 3. 4-Aethenyldiamino-β-naphtochinon.

18. Kondensation des 3. 4-Aethenyldiamino-β-naphtochinons mit o-Phenylen- oder o-Toluylendiamin liefert Azine.

19 Das 3. 4-Aethenyldiamino-β-naphtochinon wird durch Kochen mit verdünnter Hydroxylaminchlorhydratlösung in ein Monoxim übergeführt.

20. Reduziert man das 3. 4-Aethenyldiamino-β-naphtochinon, so entsteht das entsprechende Hydrochinon.

21. Durch Acetylierung des 3. 4-Aethenyldiamino-β-naphtohydrochinons erhält man das Diacetylprodukt desselben.

22. Nitrieren des 3.4-Aethenyldiamino-β-naphtochinons führt zum Nitroprodukt dieses Chinons.

VITA.

Ich, Victor Becker, Verfasser dieser Arbeit, wurde am 6. Juni. (24. Mai russ. Stils) 1883 in Riga geboren, als Sohn des Jakob Becker und dessen Ehefrau Fanny geb. Kurmann. Seit meinem 5. Jahre besuchte ich die Schulen meiner Vaterstadt. Nachdem ich mir die nötige Vorbildung in Privatschulen erworben hatte, wurde ich im Jahre 1893 in die Stadt-Realschule zu Riga aufgenommen, an welcher ich im Mai 1901 die Maturitätsprüfung ablegte. Auf Grund derselben wurde ich am 13. April 1902 als ordentlicher Studierender an der philosophischen Fakultät der Universität Basel immatrikuliert. Seit diesem Zeitpunkt widmete ich mich an der genannten Universität dem Studium der Chemie und beschloss meine Universitätsstudien Ostern 1907. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren R. Nietzki, Fr. Fichter, H. Rupe, E. Hagenbach-Bischoff, J. Piccard, A. Fischer, W. J. Müller, K. Cornelius und K. Joël. Seit Wintersemester 1905/06 habe ich als Privatassistent des Herrn Prof. Dr. R. Nietzki gearbeitet. Allen diesen verehrten Lehrern meinen verbindlichsten Dank.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Professor Dr. *R. Nietzki* an der Universität Basel ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *R. Nietzki,* für die Anregung zu dieser Arbeit und für die bewährten Ratschläge, die er mir im Verlauf meiner Untersuchungen zuteil werden liess, sowie Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter* für das Interesse, mit dem er meine Studien verfolgte, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.
